

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-506777

(43)公表日 平成8年(1996)7月23日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I
B 2 9 D 31/00		2126-4F	
B 2 9 C 55/02		7639-4F	
69/00		2126-4F	
C 0 8 J 9/00	C E W Z	9268-4F	
// B 2 9 K 27:18			

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-518932
 (86)(22)出願日 平成5年(1993)6月16日
 (85)翻訳文提出日 平成7年(1995)8月16日
 (86)国際出願番号 PCT/US 93/05776
 (87)国際公開番号 WO 94/19170
 (87)国際公開日 平成6年(1994)9月1日
 (31)優先権主張番号 08/019,390
 (32)優先日 1993年2月18日
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, DE, GB, JP, SE

(71)出願人 ダブリュ.エル.ゴア アンド アソシエイツ, インコーポレイティド
 アメリカ合衆国, デラウェア 19714, ニューアーク, ビー.オー.ボックス 9206, ペーパー ミル ロード 551
 (72)発明者 モエン, レイン エル.
 アメリカ合衆国, アリゾナ 86004, フラッグスタッフ, ムーンビーム アベニュー 9175
 (72)発明者 ウォルター, ジェームズ ティー.
 アメリカ合衆国, アリゾナ 86001, フラッグスタッフ, ノース.トーキングトンドライブ 2023
 (74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】 巨視的に穿孔された多孔質ポリテトラフルオロエチレン材料

(57)【要約】

フィブリルによって相互に接続されたノードの微細構造を有する穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンシート材料であり、その穿孔は約0.1mmの最小直径を有し、フィブリルの向きは穿孔のエッジへのフィブリルの接近度の関数として変化する。また、フィブリルの長さも、穿孔のエッジへのフィブリルの接近度の関数として変化する。あるいはこのシート材料はチューブの形態で提供されることもできる。

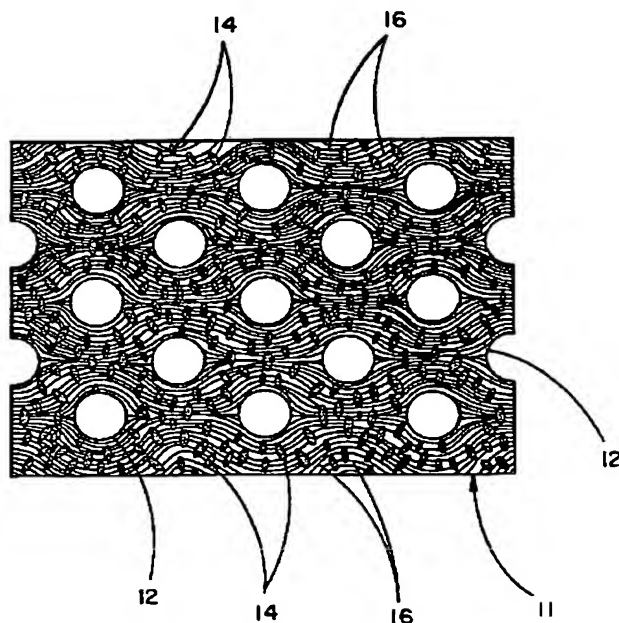


FIG. 2B

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

1. フィブрилによって相互に接続されたノードの微細構造を有し、シート材料を貫く穿孔を有する多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンのシートを含み、その穿孔は約0.1mmの最小直径を有し、フィブрилの向きは穿孔のエッジへのフィブрилの接近度の関数として変化する巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンシート材料。

2. フィブрилの長さが穿孔のエッジへのフィブрилの接近度の関数として変化する請求の範囲第1項に記載の巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンシート材料。

3. 穿孔が約0.2mmの平均最小直径を有する請求の範囲第1項に記載の巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンシート材料。

4. フィブрилの長さが穿孔のエッジへのフィブрилの接近度の関数として変化する請求の範囲第3項に記載の巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンシート材料。

5. 穿孔が約0.5mmの平均最小直径を有する請求の範囲第1項に記載の巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンシート材料。

6. フィブрилの長さが穿孔のエッジへのフィブрилの接近度の関数として変化する請求の範囲第5項に記載の巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンシート材料。

7. フィブрилによって相互に接続されたノードの微細構造を有し、シート材料を貫く穿孔を有する多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンのシートを含み、その穿孔は約0.1mmの最小直径を有し、フィブрилの長さは穿孔のエッジへのフィブрилの接近度の関

数として変化する巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンシート材料。

8. 穿孔が約0.2mmの平均最小直径を有する請求の範囲第7項に記載の巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンシート材料。

9. 穿孔が約0.5mmの平均最小直径を有する請求の範囲第7項に記載の巨

視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレンシート材料。

10. ポリテトラフルオロエチレンと液体潤滑剤の混合物の予備成形されたビレットを押出して押出物を作成し、その押出物を貫いて巨視的穿孔を形成し、その押出物から液体潤滑剤を除去し、伸長の際に約35℃と結晶融点の間の温度に前記ポリテトラフルオロエチレンを保ちながら前記ポリテトラフルオロエチレンを伸長することによって前記ポリテトラフルオロエチレンを拡大し、そして前記ポリテトラフルオロエチレンを加熱することを含んでなる、フィブリルによって相互に接続されたノードの微細構造を有する巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン材料の製造方法。

11. 圧延された押出物を貫く巨視的穿孔を形成する前に、圧延によって押出物の多数の層が貼合される請求の範囲第10項に記載の方法。

12. 前記ポリテトラフルオロエチレンが一軸延伸される請求の範囲第10項に記載の方法。

13. 前記ポリテトラフルオロエチレンが二軸延伸される請求の範囲第10項に記載の方法。

14. 前記ポリテトラフルオロエチレンが一軸延伸される請求の範囲第11項に記載の方法。

15. 前記ポリテトラフルオロエチレンが二軸延伸される請求の範囲第11項に記載の方法。

16. 前記ポリテトラフルオロエチレンの加熱が、ポリテトラフルオロエチレンの約結晶融点より高い温度で行われる請求の範囲第10項に記載の方法。

17. 押出物を貫く巨視的穿孔の形成方法が、突き通し、スリッティング、材料を除去する切り抜き、及びダイスタンプから選択された請求の範囲第10項に記載の方法。

18. 前記ポリテトラフルオロエチレンの加熱が、ポリテトラフルオロエチレンの約結晶融点より高い温度で行われる請求の範囲第17項に記載の方法。

19. ポリテトラフルオロエチレンと液体潤滑剤の混合物の予備成形されたビレットを押出して押出物を作成し、その押出物から液体潤滑剤を除去し、その押

出物を貫いて巨視的穿孔を形成し、伸長の際に約35℃と結晶融点の間の温度に前記ポリテトラフルオロエチレンを保ちながら前記ポリテトラフルオロエチレンを伸長することによって前記ポリテトラフルオロエチレンを拡大し、そして前記ポリテトラフルオロエチレンを加熱することを含んでなる、フィブリルによって相互に接続されたノードの微細構造を有する巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン材料の製造方法。

20. 押出物から液体潤滑剤を除去する前に、圧延によって押出物の多数の層が貼合される請求の範囲第19項に記載の方法。

21. 液体潤滑剤を除去した後の、圧延された押出物を貫く巨視的穿孔を形成する前に、圧延された押出物を熱圧下で圧縮する請求の範囲第20項に記載の方法。

22. 圧延された押出物から液体潤滑剤が除去され、圧延された

押出物が次いで熱圧下で圧縮され、圧延された押出物を貫く巨視的穿孔が形成される請求の範囲第20項に記載の方法。

23. 前記ポリテトラフルオロエチレンが一軸延伸される請求の範囲第19項に記載の方法。

24. 前記ポリテトラフルオロエチレンが二軸延伸される請求の範囲第19項に記載の方法。

25. 前記ポリテトラフルオロエチレンが一軸延伸される請求の範囲第20項に記載の方法。

26. 前記ポリテトラフルオロエチレンが二軸延伸される請求の範囲第20項に記載の方法。

27. 前記ポリテトラフルオロエチレンが一軸延伸される請求の範囲第21項に記載の方法。

28. 前記ポリテトラフルオロエチレンが二軸延伸される請求の範囲第21項に記載の方法。

29. 前記ポリテトラフルオロエチレンが一軸延伸される請求の範囲第22項に記載の方法。

30. 前記ポリテトラフルオロエチレンが二軸延伸される請求の範囲第22項に記載の方法。

31. 前記ポリテトラフルオロエチレンの加熱が、ポリテトラフルオロエチレンの約結晶融点より高い温度で行われる請求の範囲第19項に記載の方法。

32. 押出物を貫く巨視的穿孔の形成方法が、突き通し、スリッティング、材料を除去する切り抜き、及びダイスタンプから選択された請求の範囲第19項に記載の方法。

33. 前記ポリテトラフルオロエチレンの加熱が、ポリテトラフルオロエチレンの約結晶融点より高い温度で行われる請求の範囲第32項に記載の方法。

34. 請求の範囲第10項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

35. 請求の範囲第11項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

36. 請求の範囲第12項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

37. 請求の範囲第13項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

38. 請求の範囲第14項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

39. 請求の範囲第15項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

40. 請求の範囲第16項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

41. 請求の範囲第17項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

42. 請求の範囲第18項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

43. 請求の範囲第19項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔さ

れた多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

44. 請求の範囲第20項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

45. 請求の範囲第21項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

46. 請求の範囲第22項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

47. 請求の範囲第23項に記載の方法によって製造された、巨

視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

48. 請求の範囲第24項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

49. 請求の範囲第25項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

50. 請求の範囲第26項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

51. 請求の範囲第27項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

52. 請求の範囲第28項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

53. 請求の範囲第29項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

54. 請求の範囲第30項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

55. 請求の範囲第31項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

56. 請求の範囲第32項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔された多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

57. 請求の範囲第33項に記載の方法によって製造された、巨視的に穿孔さ

れた多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン物品。

【発明の詳細な説明】

巨視的に穿孔された多孔質ポリテトラフルオロエチレン材料

発明の分野

本発明は、材料の厚さを貫く巨視的な穿孔を有する多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン材料の分野に関する。

発明の背景

高強度ポリテトラフルオロエチレン（以降は「PTFE」）の製品と、拡大による延伸を含むそれらの製造方法は、米国特許第3953566号と同4187390号に最初に開示された。これらの製品は、医療用のデバイス、布帛、電気絶縁材、濾過材、シーラント、パッキング、及び製織や縫製のための糸やフィラメントを含む各種の分野に広範囲な受納を見出している。多孔質延伸PTFEは医療用デバイスの分野に特に有用であり、その理由はPTFEの高度に不活性な化学的性質と、多孔質延伸PTFEの微細構造の特性が生体組織の内部成長を許容する又は排除するのいずれにも調節されることができるためである。これらの医療用デバイスには人工血管、血管とヘルニアのパッチ修復材料、縫合糸、リグメント、歯周修復材料がある。布帛構造体において、多孔質延伸PTFE材料は、防水性であり且つ透湿性であるため特に有用である。多孔質延伸PTFEは、その高い誘電率のため電気絶縁材料として特に有用である。米国特許第3953566で教示のようにして製造された多孔質延伸PTFEを用いたこれらの製品は、いずれもフィブリルによって相互に接続されたノードの微細構造を有する。

これまでは、材料の厚さを貫く巨視的な穿孔を含む多孔質延伸P

TFE材料を求める用途は割合に少なかった。22ゲージ針を用いて作成した穿孔（1cm²あたり25の穿孔）を含むGORE-TEX（商標）ソフトティッシュパッチ（Soft Tissue Patch）修復材料を記載したJ. M. Schakenraadによる論文は、このような穿孔された材料は、穿孔されていない類似の材料よりも速い組織内部成長を可能にすることを暗示している（穿孔による改良された組織内部成長と延伸PTFEの固定、ラットでの実験的研究。バイオマテリアル1991年1月号12巻）。穿孔の前に延伸された多孔質延伸PTFE材

料に形成された穿孔の微視的評価は、その穿孔が、針による穿孔の際の材料の不規則な切抜及び変形から生じたと見られる非常に粗いエッジを有することを明らかにしている。鋭い刃を用いた材料の除去によるような多孔質延伸PTFEの別な穿孔作成法もまた、粗いエッジを有する穿孔に帰着することが経験されている。また、多孔質延伸PTFEに穿孔を形成するこれらの方法は、穿孔のエッジの直ぐ近くのノードとフィブリル微細構造にわずかなだけの変形を生じさせる。

本発明は、PTFEシート材料の延伸の前に形成された穿孔を有する、巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料に関する。本発明の巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料は、所望により、延伸の後に作成された穿孔から得られる粗いエッジとは異なる実質的に滑らかなエッジを備えた穿孔を有することができる。

米国特許第4647416号は、押出物の延伸前のチューブ状PTFE押出物の壁を外から円周状にかじることによって、多孔質延伸PTFEチューブの外側に強化用リブを施す方法を教示している。このかじりは、チューブの弱化と穴開きを避けるため、壁の厚さよりも実質的に小さい深さであることが必要とされる。

発明の要旨

本発明は、フィブリルによって相互に接続されたノードの微細構造を有する多孔質延伸PTFEシートを含み、そのシート材料を貫く巨視的穿孔を有し、その穿孔は約0.1mmの最小直径を有し、フィブリルの配向は穿孔エッジへのフィブリルの接近度の関数として変化する巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料である。また、フィブリルの長さも、穿孔エッジへのフィブリルの接近度の関数として変換することができる。あるいはこのシート材料はチューブの形態で提供されることもできる。

フィブリルによって接続されたノードの微細構造を有するこれらの巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFE材料の製造方法は、PTFEと液体潤滑剤（好ましくは凝固した分散系の形態）の混合物の予備成形されたピレットを押出して押出物を作成し、その押出物を貫く巨視的穿孔を形成し、押出物から液体潤滑剤を除

去し、伸長の間に約35℃と結晶融点の間の温度にPTFEを保ちながら伸長によってPTFEを拡大し、そしてPTFEを加熱することを含んでなる。あるいは、押出物を貫く巨視的穿孔を形成する前に液体潤滑剤を除去することもできる。穿孔は、突き通し用道具を用いて押出物を突き通すことによって、押出物を貫くスリットを形成することによって、又は切り込み又は他の適当なプロセスによって押出物から不連続領域を除去することによって形成されることができる。これらの穿孔は、押出物から潤滑剤を除去する前又は後のいずれでも形成されることができる。

さらにもう1つの態様において、その材料をスリットする、突き通す、又は除去することによって穿孔を形成する前に、圧延によって押出物の多数の層を一緒に貼合わすことができる。好ましくは圧

延されるべき押出物の多数の層を交互の向きに積層し、任意の特定の層の押出物の方向が、隣の層の押出物の方向に対して90°の角度に配向するようにする。隣接層の配向の向きを交互にするこの方法は、与えられた負荷の方向によらず同等な強度特性を有する圧延された積層物を生成することが出来やすい。また、圧延された積層物は、穿孔の形成と同時又はその前に熱圧下で圧縮されることができる。圧延と熱間圧縮プロセスによる積層法は米国特許第4389093号、同4478665号によって教示されている。

本願における「巨視的穿孔」は、肉眼で見える穿孔であり、材料の厚さを通して見た目に開口しており、さらに少なくとも約0.1mmの最小直径を有するものと考えられる。穿孔の一般的な形状は円、長円、三角形、正方形、長方形、六角形等である。長さ若しくは長径及び幅若しくは短径を有する非円形の穿孔について、本願における用語「最小直径」は、シート材料の表面に実質的に平行に測定された非円形の穿孔の幅又は短径を表す最大寸法と定義される。この最小直径は、変形させる力を与えていない緩和状態のサンプルで測定されるべきである。平均最小直径は、少なくとも10個の巨視的穿孔を含むサンプル領域をランダムに選択し、その領域内で最も大きい10個の穿孔の最小直径を位置決めして測定し、それらの10個の穿孔の平均直径を計算することによって求められる。少なく

とも10個の穿孔を含むサンプルを得ることができない場合、入手できる最も大きいサンプルの領域内の全ての穿孔が平均値の計算に含められるべきである。

巨視的穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料は、パッチ材料の巨視的穿孔を通して組織が成長することを許容するヘルニア修復パッチ材料として有用であると期待される。そのようなパッチ材料の厚さを通る組織成長は、多くの組織修復の用途に望ましい。

図面の簡単な説明

図1は、針で延伸材料を突き通すことによって多孔質延伸PTFE組織修復材料(GORE-TEXソフトテッシュパッチ)のシートを貫いて形成された穿孔の走査型電子顕微鏡写真(50倍)を示す。

図2A、2B、2C、2Dは、フィブリルで相互に接続されたノードの微細構造を有する多孔質延伸PTFEシート材料の図式的描写を表す。図2Aは、シート材料の延伸・焼結後に形成された巨視的穿孔を有する多孔質延伸PTFEのシートを示す。図2B、2C、2Dは、シート材料の延伸・焼結前に形成された巨視的穿孔を有する多孔質延伸PTFEシートを示す。

図3Aは、巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシートをその後作成する延伸前に、PTFE押出物のシートをスリットすることによって作成された穿孔パターンを示す。

図3Bは、例1の、一軸延伸の前に図3Aに示されたようなスリットを施された巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真(100倍)である。

図3Cは、例2の、二軸延伸の前に図3Aに示されたようなスリットを施された巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真(100倍)である。

図3Dは、巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEのシートをその後作成する延伸前に、PTFE押出物のシートをスリットすることによって作成された、図3Aに示したものに代わってとり得る穿孔パターンを示す。

図3Eは、例3の、一軸延伸の前に図3Dに示されたようなスリットを施され

た巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料

の走査型電子顕微鏡写真（100倍）である。

図3Fは、例4の、二軸延伸の前に図3Dに示されたようなスリットを施された巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真（100倍）である。

図4Aは、巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEのシートをその後作成する延伸の前に、先細の尖った直径1.17mmのスチール針を用いてPTFE押出物のシートを突き通すことによって作成された穿孔のパターンを示す。

図4Bは、例5の、一軸延伸の前に図4Aに示されたような突き通された穿孔を施された巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真（100倍）である。

図4Cは、例6の、二軸延伸の前に図4Aに示されたような突き通された穿孔を施された巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真（100倍）である。

図5Aは、巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEのシートをその後作成する延伸前に、PTFE押出物のシートを貫く丸い穿孔パターンを形成するための材料の除去によって作成された穿孔パターンを示す。

図5Bは、例7の、一軸延伸の前に図5Aに示されたような切り抜きの穿孔を施された巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真（100倍）である。

図5Cは、例8の、二軸延伸の前に図5Aに示されたような切り抜きの穿孔を施された巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真（100倍）である。

図6は、例9の、圧延によって潤滑剤入りの押出物の4層を貼合わされ、潤滑剤を除去し、図4Aに示されたような突き通された穿孔を圧延サンプルに一軸延伸の前に施すことによって作成された

、巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真（

100倍)である。

図7は、例10の、圧延によって潤滑剤入りの押出物の4層を貼合わされ、潤滑剤を除去し、2枚の加熱プレートの間で約320℃にその層を加熱圧縮し、図4Aに示されたような突き通しされた穿孔を圧縮サンプルに一軸延伸の前に施すことによって作成された、巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真(100倍)である。

図8Aと8Bは、巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEのシートをその後作成する延伸前に、圧延によって貼合わしておいてPTFE押出物のシートに繰り返しの四面体パターンを型押し、平らな金属プレートによりかけて金属ダイで加熱圧縮されることによって作成された穿孔のパターンを作成するために使用される金属ダイを示す。

図8Cは、例11の、一軸延伸の前に図8Aと8Bに示すダイの型押によって得られる小さな三角の穿孔のパターンを施された巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真(100倍)である。

図8Dは、例12の、二軸延伸の前に図8Aと8Bに示すダイの型押によって得られる小さな三角の穿孔のパターンを施された巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFEシート材料の走査型電子顕微鏡写真(25倍)である。

発明の詳細な説明

図1は、直径約1.2mmの先細の尖った金属針を用いてシートを突き通すことによって厚さ約1.0mmのGORE-TEXソフトティッシュパッチのシートを貫いて作成された穿孔の走査型電子

顕微鏡写真を示す。この顕微鏡写真は、針を突き通すことによって形成された穿孔の一部を含む材料の表面の視野を表す。この穿孔は、穿孔のエッジの周りのまばらな位置にPTFEの屑を有する。これらの屑は、針で突き通すことによって生じた機械的損傷の結果であると考えられる。さらに、穿孔のエッジの直ぐ近く及びエッジの約0.1mm以内の領域を除き、シート材料の微細構造は均質性を保ち、実質的に乱されていない。この非常に狭い領域内を除き、フィブリルの均等な向きと長さは乱されないままである。

図2Aは、フィブリル16によって相互に接続されたノード14の微細構造を有し、さらに一連の巨視的穿孔12を含む多孔質一軸延伸PTFEシート10の図式的描写を示す。ノードとフィブリルの微細構造の変形がないことに示されるように、巨視的穿孔12はシート材料の一軸延伸の後に作成された。典型的に、延伸の後に穿孔が作成されるときに生じる唯一の変形は、穿孔の直ぐ近く、即ち穿孔のエッジの約0.1mm以内である。

図2B、2C、2Dは、穿孔12がシート材料11の延伸の前に形成された、材料を貫く巨視的穿孔12を有する本発明の一軸延伸多孔質PTFEシート材料11の図式的描写を表す。図2Bは、穿孔12のエッジへの全てのフィブリル16の接近度の関数として変化するフィブリル16の向きを表す。図2Cと2Dもまたフィブリル16の変化する向きを示す。さらに、図2Cと2Dは、フィブリル長さの変化、即ち、穿孔12のエッジへのフィブリル16の接近度の関数としての隣のノード14との間隔を表す。図2Cは穿孔12のエッジにフィブリル16が近づくとフィブリル長さが減少することを示し、図2Dは逆の状態を表し、穿孔12のエッジへのフィブリル16の接近度の関数としてフィブリル長さが増加することを示す。

図2A、2B、2C、2Dは全て一軸延伸材料を表し、隣接した

フィブリルは互いに実質的に平行であり、延伸の前後のいずれで作成されても、穿孔のエッジに関するフィブリルの向きについての同じ関係が、シート材料の元の押出方向に対する種々の角度で配向したフィブリルを含む二軸延伸材料についてもあてはまる。延伸前に形成された巨視的穿孔を含む二軸延伸シート材料のフィブリルの変化できる配向が、ここで再現された本発明の二軸延伸の例の種々の顕微鏡的像によって示される。

本発明の種々の例は、延伸前のPTFE押出物を貫く穿孔を、突き通し、スリッティング、切り抜きによる材料の除去、又はダイスタンプによって作成した。全ての例で使用した押出物を同じプロセスによって作成した。

本願において「突き通し」は、先細の尖った針のような丸い横断面の鋭い物体を押出物の厚さを貫いて押し込むことによって作成した穿孔を表すために用いる。突き通された穿孔を作成するために用いられたパターンを図4に示しており、

ここで穿孔間の最小寸法は約7 mmである。

「スリッティング」は、外科用メスの刃のような細長い横断面の幅が狭い道具を用いた、押出物の厚さを貫く圧入による穿孔の作成を表す。図3 AとBに示すような2種類のスリットパターンを使用した。全てのスリットが約5 mmの長さである。図3 Aで表されたスリットは端と端で約5 mm離れ、スリットの列は約5 mm離れ、押出方向に平行な向きにスリットが配向した。図3 Bで表されたスリットは押出方向に対して平行と垂直に配向し、1つのスリットの端から隣の垂直のスリットのエッジまでの測定で約5 mm離れていた。

「切り抜き」は、ここでは鋭利な刃又はパンチを用いて押出物の厚さを貫いて切込むことによって、押出物から材料の別々の片を除

去することを表すために使用する。図5 Aは、孔パンチを用いて直径約3.2 mmの丸い材料片を切り出すことによって作成した丸い穿孔のパターンを表す。得られた穿孔は、隣の穿孔の中心間の最小距離で測定して約7 mm離れていた。

「ダイスタンプ」は、押出物を孔開けするために金属ダイを用いて型押しすることによって押出物を貫いて穿孔を作成することを表す。図8 Aと8 Bは、押出物のシートを貫く穿孔パターンを作成するために使用したダイの、それぞれ横断面と表面の図を示す。図示されたように、ダイは、交互の方向に向いた四面体形状の列からなる。隣接した四面体のピークは、四面体の列の方向に平行に測定して約2.1 mm離れた。各々の四面体は、ダイの平らな二次元の面に対して垂直に測定して高さ約1.2 mmであった。隣接した四面体間のダイの平らな二次元の面に位置する平らな面の幅は、隣接した四面体のエッジに垂直に測定して約0.74 mmであった。四面体の平らな側面は、垂線から30°の角度に向いていた。

CD123微粉末PTFE樹脂（ICIアメリカから入手）に、PTFE樹脂の1 kgにつき約285 cm³のISOPAR K無臭溶媒（エクソン社から入手）を配合した。この混合物を円筒状のビレットに圧縮し、約50℃に加熱し、約70：1の縮小比を有するラム押出機で約150 mm×0.7 mmの横断面寸法の平らなシートに押出した。強制空気環流型オープン中での乾燥、又は溶媒抽

出によって押出物から潤滑剤を除去した。

突き通し、スリッティング、ダイスタンプ、切り抜きによる材料の除去のいずれかによって押出物のサンプルに穿孔を作成した後、得られた押出物の穿孔シートを正方形の形状に切断した。その成形体のエッジを拡張式デバイスのグリップの中に入れ、押出物サンプルの残りの露出面が各々の辺で9.8 cmの長さを有する正方形の

面であるようにした。この正方形の押出物のサンプルを1つの方向に一軸に21.9 cmの仕上がり長さで約125%の面積増加となるまで伸ばすことによって拡大させた。延伸はそのサンプルを約300℃に設定したオープンに約10分間入れ、次いでそのサンプルを先の押出方向に約100%/秒の速度で延伸させることによって完了した。この速度は、面積増加の全%を、延伸を完了するに要した全時間で割ることによって計算される。得られた延伸PTFEシート材料は厚さ約0.5~0.7 mmであった。

この他、一部のサンプルは二軸に延伸、即ち90°離れた2つの方向に同時に延伸された。これは、向かい合ったエキスパンダーグリップのペアで90°離れて向いた2つのペアで支持された押出物の正方形の片を用いて行なわれ、押出物の9.8 cmの長さが向かい合ったグリップの各々のペアの間に維持された。この延伸プロセスは、正方形の各々の辺の長さが21.9 cmに増加し、面積については約400%の増加となった。全ての二軸延伸サンプルは、延伸前に約300℃に設定したオープンに約10分間に入れた後、面積で約320%/秒の速度にて延伸された。延伸は両軸について同じ線速度で同時に行われた。

潤滑剤が除去された押出物に穿孔を作成することによって全ての例を実施した。全ての押出物サンプルは、前記のプロセスによって作成した。穿孔は、表1に示した種々のパターンと穿孔タイプにしたがって形成し、次いで全ての押出物サンプルを、表1に示す前記の一軸又は二軸のいずれかで延伸した。顕微鏡写真は、穿孔のエッジへのフィブリルの接近度の関数としてフィブリルの変化する向きを表す。また、多くのサンプルは、穿孔のエッジへのフィブリルの接近度の関数としてフィブリル長さの変化を示す。

例9、10、11、及び12は、押出物の4層を一緒に積層する

ことによって実施した。4枚の15cm×15cmの押出物サンプルを、隣サンプルを90°離して向けて押出方向に積み重ねた。次いでこの積層を約1.0mmの厚さに圧延した。例9は、潤滑剤除去の後に、一連の突き通し穿孔を施し、次いで一軸延伸を行なった。潤滑剤除去の後、例10は、約320℃の温度の2つの平らな加熱プレートの間で約0.75mmの厚さまでホットプレスされ、次いで一軸延伸の前に、一連の突き通し穿孔を施された。例11と12は、前記のように圧延され、次いでダイと平板を約320℃の温度に加熱しながら、図8Aと8Bに示すダイと金属製平板の間でその積層を型押することによって加熱圧縮された。このダイ型押プロセスは押出物に穿孔を同時に形成した。例11は型押の後に一軸延伸され、例12は型押の後に二軸延伸された。

延伸の後、収縮を防ぐために全てのサンプルは物理的に保持され、約365℃に設定したオープンにそれらを約5分間入れて加熱した。全ての顕微鏡写真はこの加熱処理に供した本発明の例の写真である。

当業者には、押出物の延伸の前にPTFE押出物に穿孔を作成することによって、シート材料以外の形状の巨視的に穿孔された多孔質延伸PTFE材料を作成できることは明らかである。例えば、延伸前にチューブ状PTFE押出物に巨視的穿孔を作成することができる。

表 1

例 No.	圧延に よる貼 合わせ	加熱 加圧縮	穿孔パ ンター の図番	穿孔タイプ	延伸	走査型電 子顕微鏡 の図番
1	なし	なし	3 A	スリッティング	一軸	3 B
2	なし	なし	3 A	スリッティング	二軸	3 C
3	なし	なし	3 D	スリッティング	一軸	3 E
4	なし	なし	3 D	スリッティング	二軸	3 F
5	なし	なし	4 A	突き通し	一軸	4 B
6	なし	なし	4 A	突き通し	二軸	4 C
7	なし	なし	5 A	切り抜き	一軸	5 B
8	なし	なし	5 A	切り抜き	二軸	5 C
9	あり	なし	4 A	突き通し	一軸	6
10	あり	あり	4 A	突き通し	一軸	7
11	あり	あり	8 Aと 8 B	ダイスタンプ	一軸	8 C
12	あり	あり	8 Aと 8 B	ダイスタンプ	二軸	8 D

【図1】

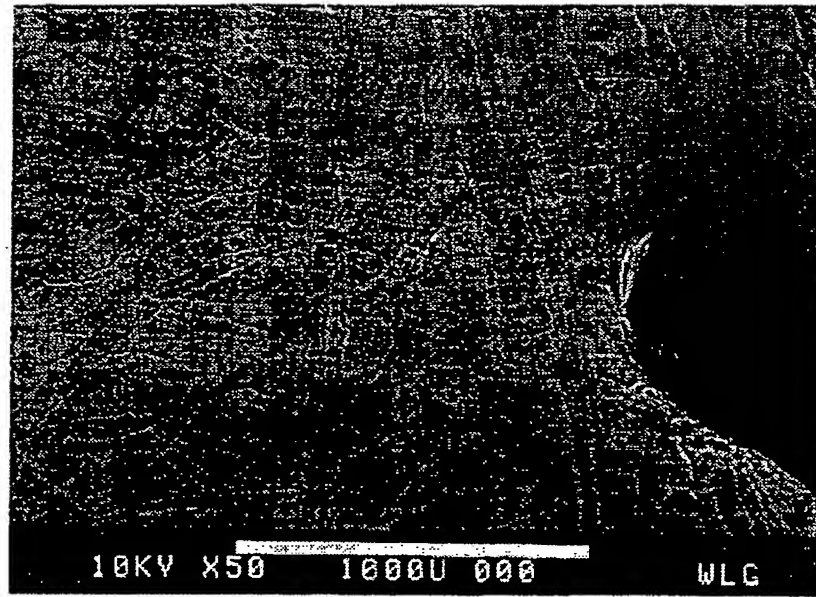


FIG. 1

【図2A】

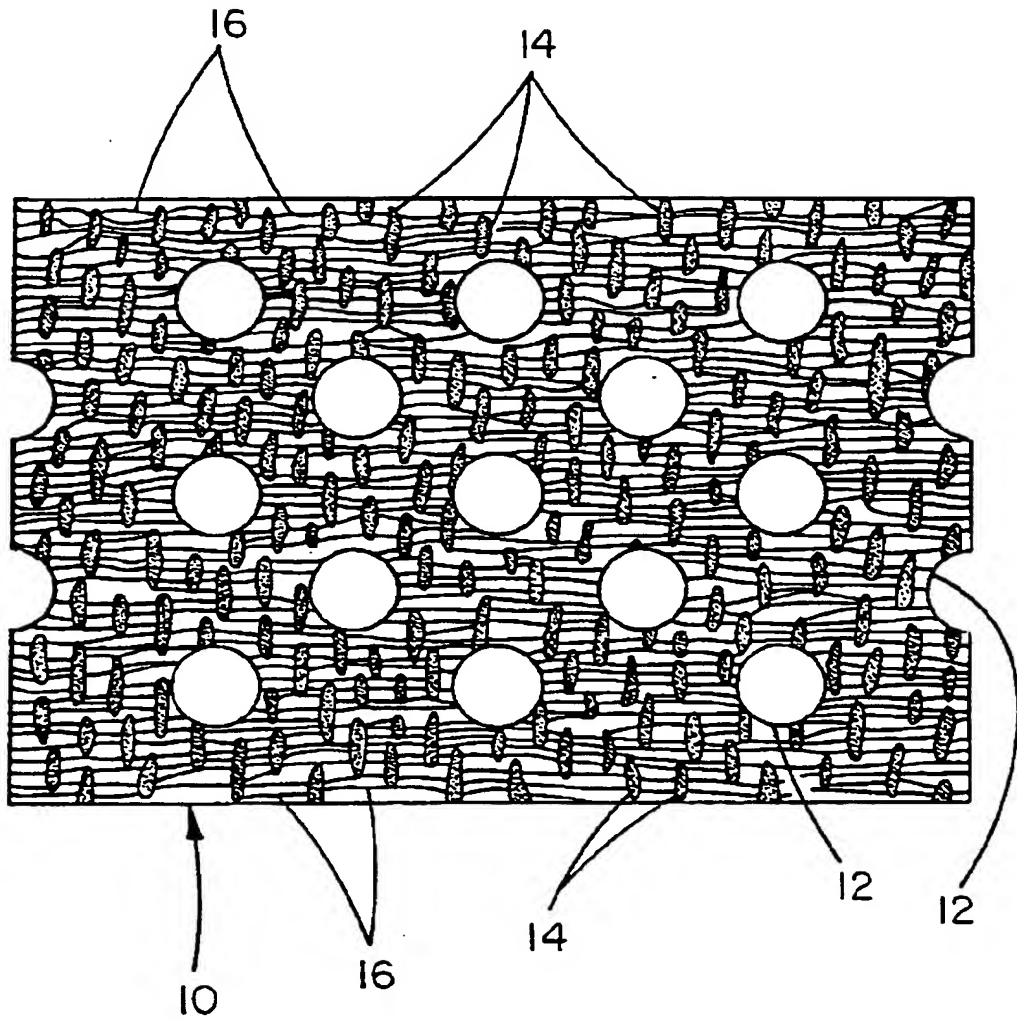


FIG. 2A

【図2B】

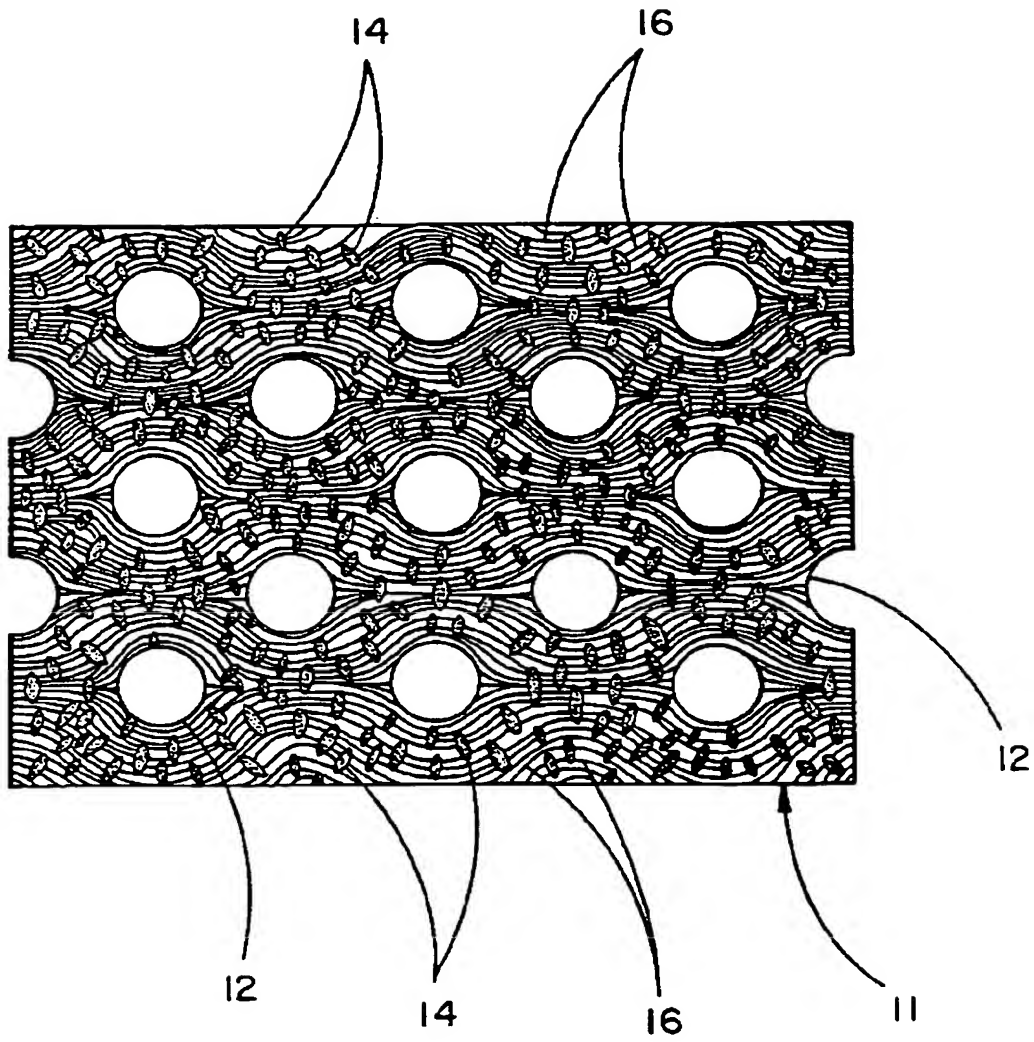


FIG. 2B

【図2C】

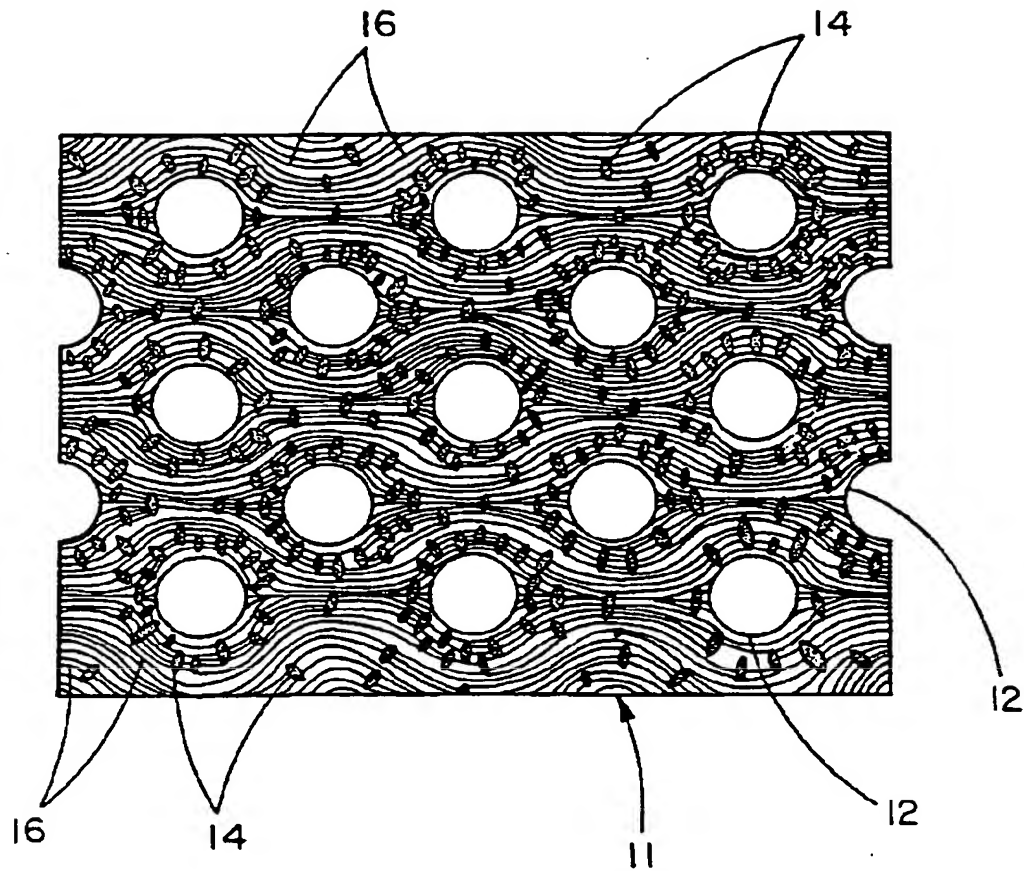


FIG. 2C

【図2D】

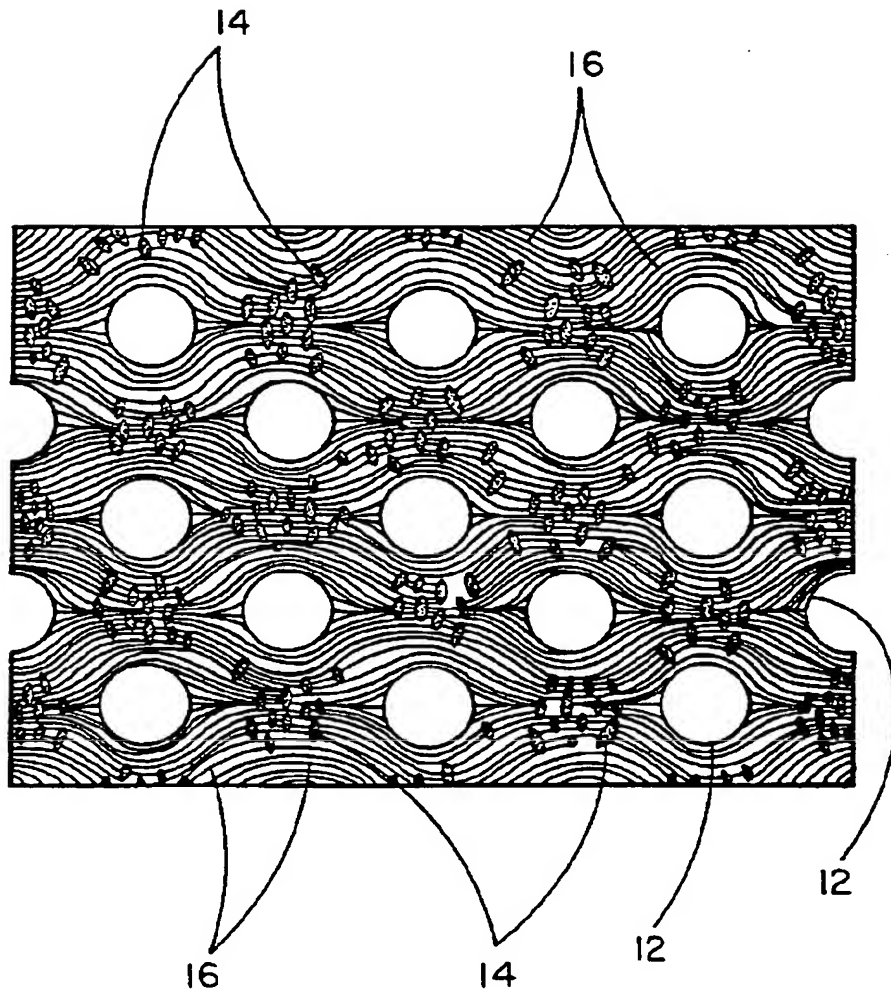


FIG. 2D

【図3A】

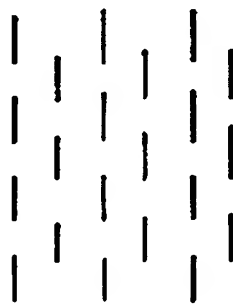


FIG. 3A

【図3D】

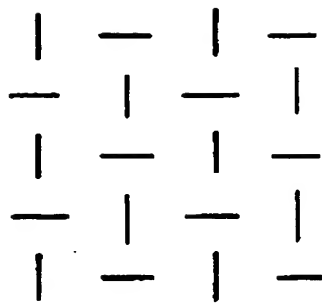


FIG. 3D

【図4A】

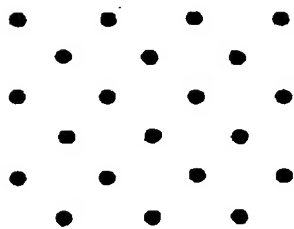


FIG. 4A

【図5A】

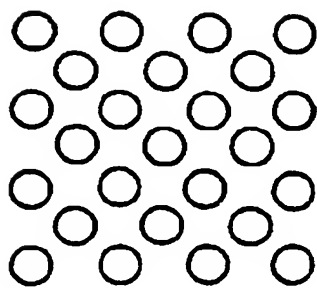


FIG. 5A

【図3B】

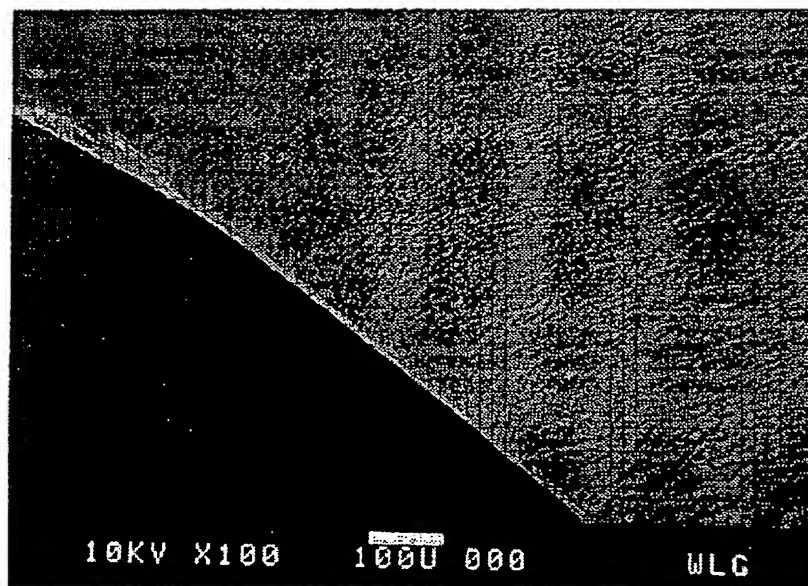


FIG. 3B

【図3C】

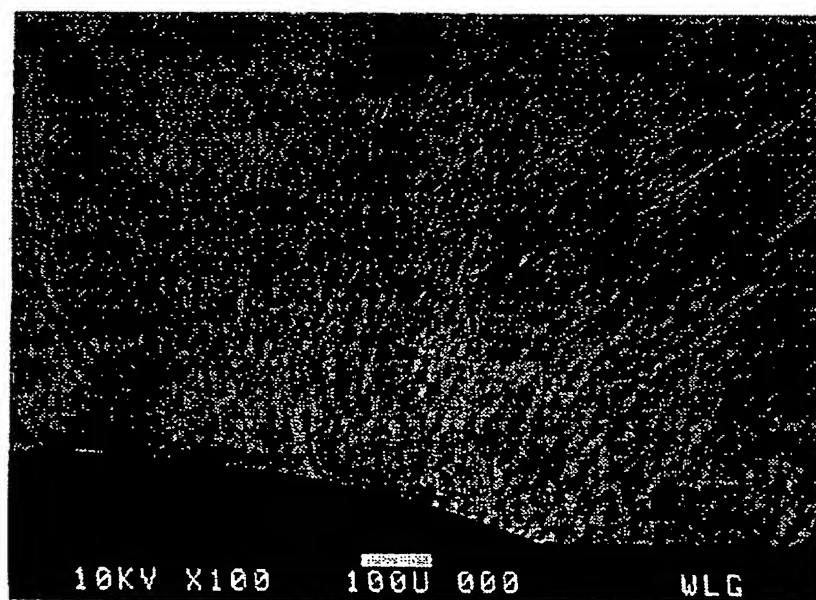


FIG. 3C

【図3E】

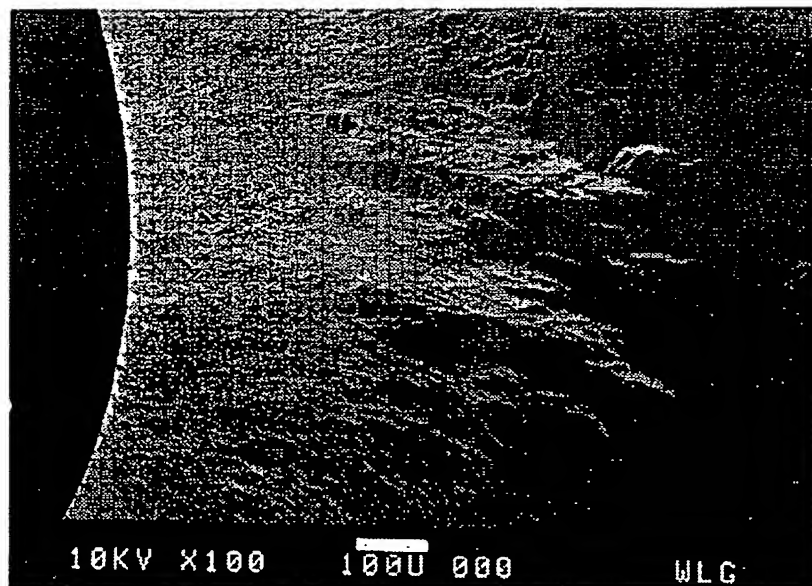


FIG. 3E

【図3F】

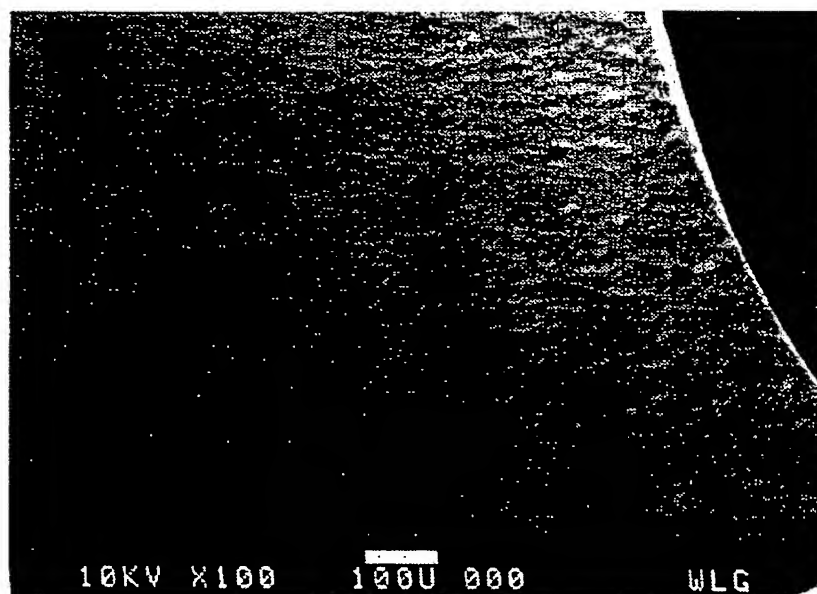


FIG. 3F

【図4B】

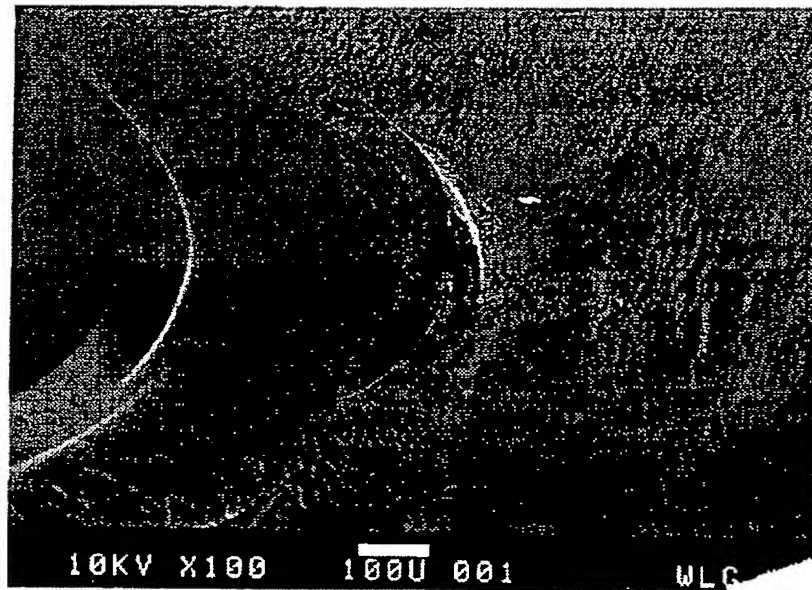


FIG. 4B

【図4C】

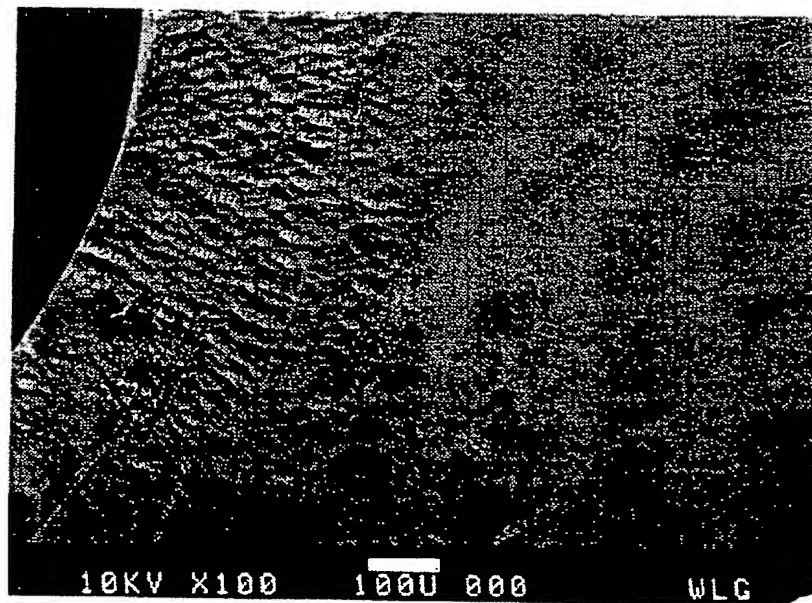


FIG. 4C

【図5B】

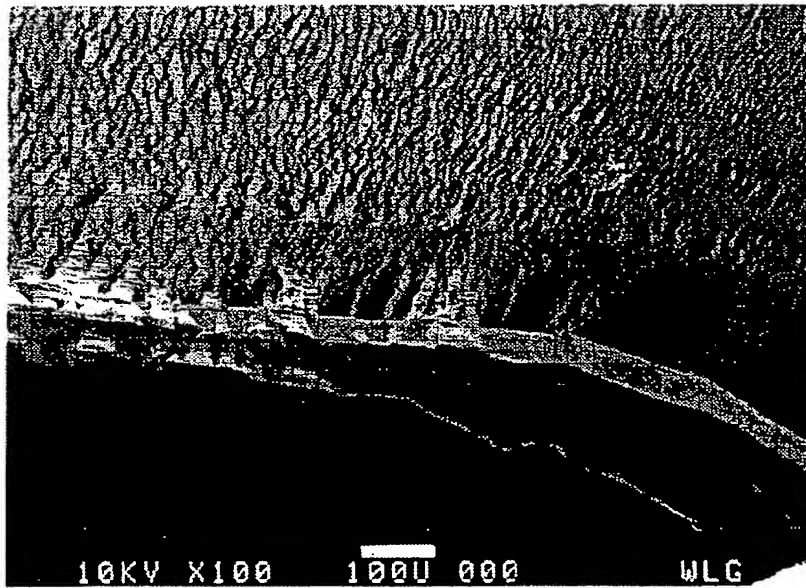


FIG. 5B

【図5C】

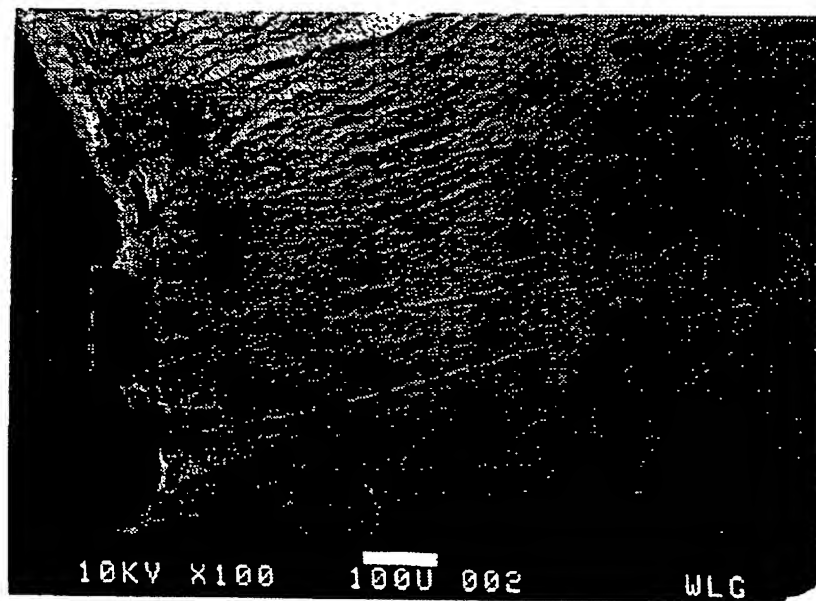


FIG. 5C

【図6】

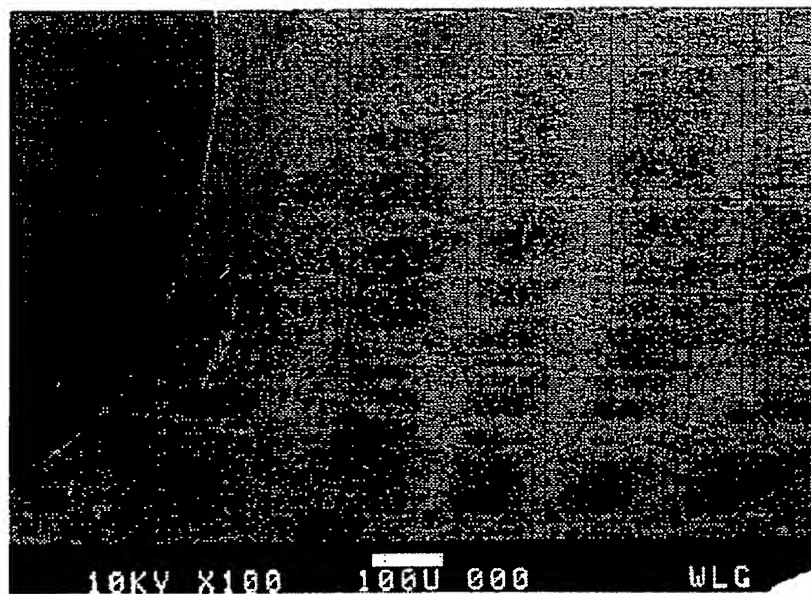


FIG. 6

【図7】

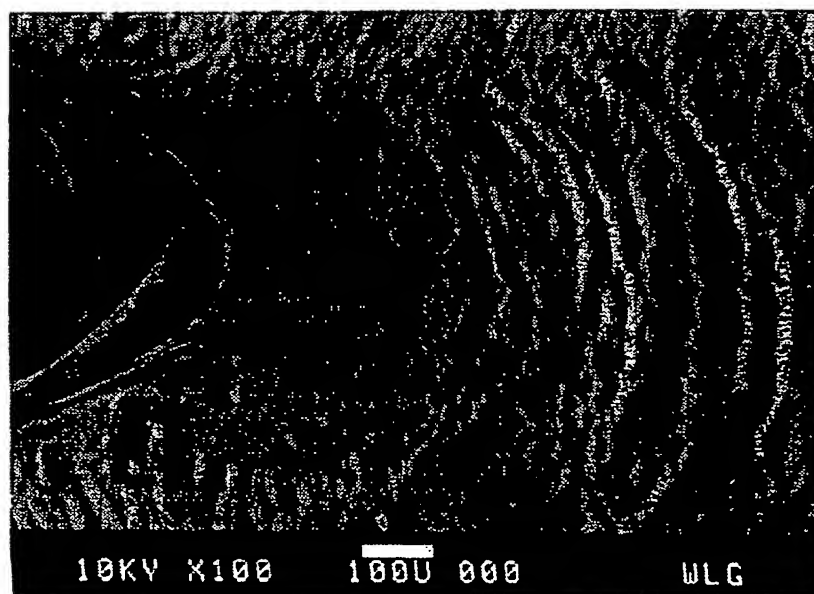


FIG. 7

【図8A】

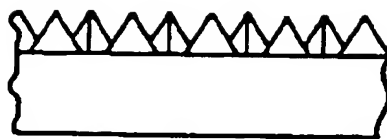


FIG. 8A

【図8B】

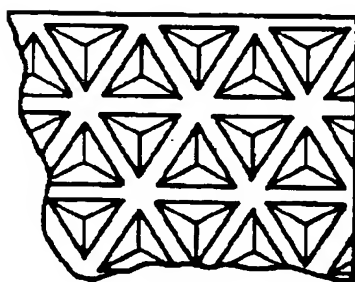


FIG. 8B

【図8C】

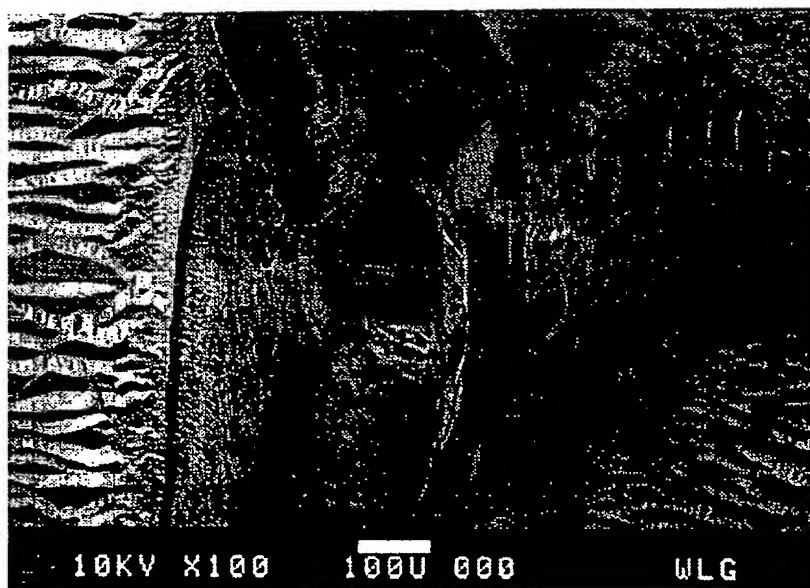


FIG. 8C

【図8D】

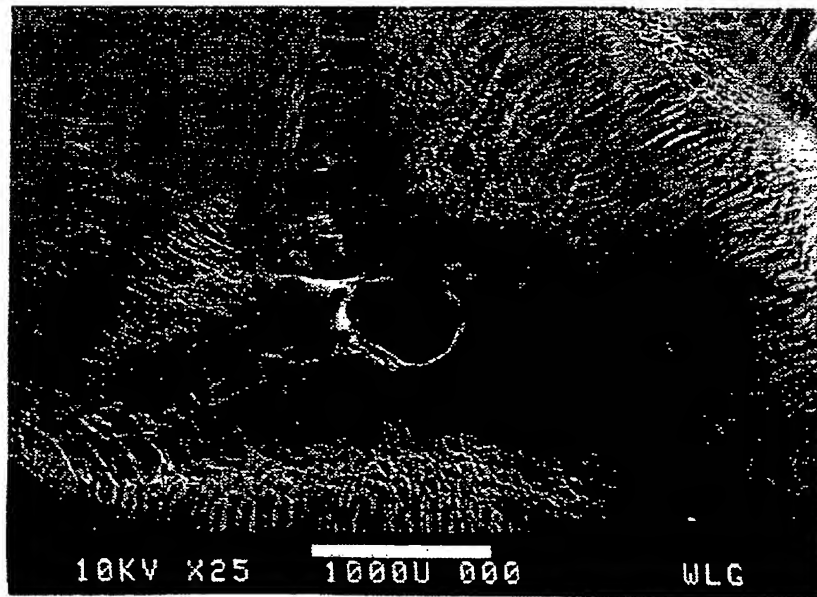


FIG. 8D

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 93/05776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC5: B29C 55/00, B29C 69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC5: B29C, B29D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A2, 0203820 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY), 3 December 1986 (03.12.86) --	1-9
A	US, A, 4842794 (EDWARD E. HOVIS ET AL), 27 June 1989 (27.06.89) --	1-9
A	DE, A1, 3704217 (LARA REINMANN & CIE), 3 Sept 1987 (03.09.87), column 4, line 61 - column 5, line 6, claims 1-10 --	10-57



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 1993

Date of mailing of the international search report

20 -10- 1993

Name and mailing address of the International Searching Authority Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Maria Rejler

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 93/05776

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BIOMATERIALS, Volume 12, January 1991, Roger K. J. Simmermacher et al, "Improved tissue ingrowth and anchorage of expanded polytetrafluoroethylene by perforation: an experimental study in the rat" —	1-57
A	US, A, 4187390 (ROBERT W. GORE), 5 February 1980 (05.02.80) — -----	1-57

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

26/08/93

International application No.

PCT/US 93/05776

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0203820	03/12/86	AU-B- 577256	15/09/88
		AU-A- 5809086	04/12/86
		CA-A- 1299332	28/04/92
		GB-A, B- 2175842	10/12/86
		JP-A- 62057975	13/03/87
		US-A- 4609518	02/09/86
US-A- 4842794	27/06/89	EP-A- 0301599	01/02/89
		JP-A- 1272438	31/10/89
DE-A1- 3704217	03/09/87	AU-A- 6659690	21/02/91
		AU-A- 6910087	27/08/87
		BE-A- 1001311	26/09/89
		CA-A- 1316312	20/04/93
		CH-A, B- 672094	31/10/89
		FR-A- 2594744	28/08/87
		GB-A, B- 2187460	09/09/87
		JP-A- 62205136	09/09/87
		NL-A- 8700379	16/09/87
		SE-A- 8700684	22/08/87
US-A- 4187390	05/02/80	BE-A- 767423	18/10/71
		CA-A- 962021	04/02/75
		CH-A- 555377	31/10/74
		DE-A, B- 2123316	02/12/71
		FR-A- 2090775	14/01/72
		GB-A- 1355373	05/06/74
		JP-C- 1216843	17/07/84
		JP-A- 50138387	04/11/75
		JP-A- 51030277	15/03/76
		JP-B- 55026567	14/07/80
		JP-B- 56017216	21/04/81
		NL-A- 7107000	23/11/71
		SE-B, C- 392582	04/04/77
		US-A- 3953566	27/04/76
		US-A- 3962153	08/06/76

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 2 9 K 105:04

C 0 8 L 27:18

識別記号

庁内整理番号

F I

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.